⑩公開特許公報(A) 平4-202645

®Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	❸公開	平成 4年(1992)7月23日
C 22 C 38/00 B 22 F 1/00 1/02 3/14	304 U F D	7047—4 K 7803—4 K 7803—4 K 7803—4 K		
C 22 C 32/00 38/00	303 T	7047-4K 6813-4K		
C 23 C 8/14 H 01 B 3/10 H 01 F 1/24		8116-4K 9059-5G 7371-5E		
		審査請求	未請求	青求項の数 5 (全6頁)

Q発明の名称 ナノコンポジット材料及びその製造方法

②特 願 平2-335929

②出 願 平2(1990)11月29日

@発	明	者	菅	谷	康	博	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
@発			#	Ŀ		修	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
@発	-		廣	B		健	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
@発	明	者	釘	宫	公		大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
例出	顧	人	松下	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地	
70H	理	A	弁理	e± X	也内	寛幸	外 1 名	

明細書

1. 発明の名称

ナノコンポジット材料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲。

(1)金属母相粒子(第1の物質)が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層(第2の物質)の膜で覆われてなるナノコンポジット材料。

(2)第1の物質が『『系の金属母相粒子からなり、第2の物質が、主成分が『『系のアモルファス酸化物からなる請求項1記載のナノコンポジット材料。(3)第1の物質である『『《系合金母相粒子成分中に、C』、『、C』、『、Niのうち少なくとも一種以上の元素を含む請求項1記載のナノコンポジット材料。(4)金属母相粒子(第1の物質)が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層(第2の物質)

の膜で覆われてなるナノコンポジット材料を製造

する方法であって、第1の物質であるFe系合金母

相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくと

も一種以上の元素を固溶させ、その母相粒子の表面を酸化させることによって、第2の物質である主成分がFe系のアモルファスの酸化物薄膜を形成する工程と、その母相粒子を焼結する工程とを含むことを特徴とするナノコンポジット材料の製造方法。

(5)第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu, P, Cr, Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させる量が、Cu元素が0.20~0.55重量%、P元素が0.06~0.15重量%、Cr元素が0.30~1.25重量%、Ni元素が0.5重量%以上の範囲である請求項4記載のナノコンポジット材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子部品・電子機器において使用されるナノコンポジット材料及びその製造方法に関するものである。

[従来の技術]

従来より電子部品・電子機器には樹脂をマトリ

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、従来の金属/絶縁体系ナノコンポジット材料は、高電気抵抗を得るためには、絶縁層の膜厚を厚くしなければならず、金属粒子の間隔が大きいものであった。この様な構造では、磁芯材料として利用する場合、絶縁層の磁気抵抗のために透磁率が大幅に低下するという課題があった。

そこで、絶縁層の膜厚を極薄く形成した後これ を高密度に焼結させることも試みられているが、 膜厚が薄くなり、高密度化するほど金属粒子同士

母相粒子からなり、第2の物質が、主成分が ! e系のアモルファス酸化物からなることが好ましい。

また前記構成においては、第1の物質である『e 系合金母相粒子成分中に、『u、『、『cr、Niのうち 少なくとも一種以上の元素を含むことが好ましい。

前記本発明方法の構成においては、第1の物質である『e系合金母相粒子成分中に、Co. P. Cr. Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させる量が、

の直接接触が生じ易くなり、電気抵抗が低下して 期待した特性が得られていないという課題があっ た。

また、金属母相粒子として、Fe系母相合金を用いたナノコンポジット材料は、錆やすいという踝 顕もあった。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、 腹厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属 粒子同士がほぼ接触することのない構造を持ち、 さらには表面層に耐候性を持たせて錆の発生しに くいナノコンポジット材料及びその製造方法を提 供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

前記目的を達成するため、本発明のナノコンポジット材料は、金属母相粒子(第1の物質)が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層(第2の物質)の膜で覆われてなるという構成からなる。

前記構成においては、第1の物質が『t系の金属

Cu (0, 20 v t % ~ 0, 55 v t %), P (0, 06 v t % ~ 0, 15 v t %), Cr (0, 30 v t % ~ 1, 25 v t %)、Ni (0, 5 v t % 以上) の範囲であることが好ましい。

[作用]

前記本発明の構成によれば、金属母相粒子(第 1の物質)が高密度成形されてなり、前記第1の 物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物から なる薄膜層(第2の物質)の膜で覆われてなるの で、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに 金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持 ち、さらには表面層に耐候性を持たせて錆の発生 しにくいナノコンポジット材料とすることができ る。

また、第1の物質が Ft 系の金属母相粒子からなり、第2の物質が、主成分が Ft 系のアモルファス酸化物からなるという本発明の好ましい構成によれば、高周波領域においても高い透磁率を有するナノコンポジット磁性体が得られ、更に、そのナノコンポジット磁性体は、耐候性を持った Ft 系アモルファス酸化物薄膜により、防食効果を持つも

のとすることができる。

また、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を含むという本発明の好ましい構成によれば、本発明の作用・効果をさらに高いものとすることができる。

次に、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Co、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させ、その母相粒子の表面を酸化させることによって、第2の物質である主成分がFe系のアモルファスの酸化物薄膜を形成する工程と、その母相粒子を焼結する工程とを含むという本発明方法によれば、前配ナノコンポジット材料を合理的に効率良く製造することができる。

また、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu, P, Cr, Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させる量が、Cu (0. 20vt %~0. 55vt %), P (0. 06vt %~0. 15vt %), Cr (0. 30vt % ~1. 25vt %)、Ni (0. 5vt % 以上) の範囲であるという本発明方法の好ましい構成によれば、さらに前記ナノコンポジッ

気抵抗の複合焼結体が、より薄い絶縁膜で得られる。

本発明において、合金粒子に、Fe-Si, Fe-Si-Al 、Fe-Si-Al-Ni, Fe-Ni, Fe-Al等の磁性体を用いると、 高周波領域に於いても高い透磁率を有するナノコ ンポジット磁性体が得られる。

さらに、そのナノコンポジット磁性体は、耐候性を持ったPe系アモルファス酸化物薄膜により、防食効果を持つ。

また、金属母相粒子にAI、Si 等の単体の金属を用い、それらの粒子をそれぞれAI-0、Si-0系のアモルファスの酸化物の薄膜で覆われるように構成した後、焼結させると、amオーダーの薄い酸化膜で以てAI、Si の特性を持つ、絶縁体のナノコンポジット材料を得られる。

本発明のナノコンポジット材料は、主成分がアモルファスの酸化物である薄層を第2の物質、金属母相粒子を第1の物質とし、第2の物質で第1の物質を覆う構成をとった焼結体である。

第1の物質が磁性材料である場合は、各種磁性

ト材料を合理的に効率良く製造することができる。 [実施例]

本発明は、絶縁層にアモルファスの酸化物を用いることにより、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持つこと、さらにその中で金属母相粒子と用いる場合は、その粉体粒子を酸化させることによってナノコンポジット材料の表面層に耐候性を持つアモルファス酸化物の薄層を形成させるものである。

発明者等は、例えばFe系合金粒子を酸化させることにより表面に、Fe系の酸化物層を形成し、それらの粒子を高密度に焼結させると、絶縁層の膜厚が十数omオーダーの場合は、焼結時に絶縁膜が破損して、電気抵抗が低下することを見いだした。これに対し本発明の方法では、合金粒子に微量添加元素を含有させて酸化させることによって、絶縁層をより緻密化したアモルファスの酸化物で形成する。しかる後に高密度に焼結させると、高電

金属の内、高飽和磁東密度で且つ高透磁率のFe系磁性材料が、本発明の目的とするナノコンポジット磁性材料を得る上で望ましい。Fe系磁性材料の具体例としては、例えばFe-Al 系合金、Fe-Si-Al 系合金、Fe-Si-Al 系合金、Fe-Si-Al 系合金、Fe-Si-Al 系合金、Fe-Si-Al 系合金、Fe-Si-Al

又、金属的性質(高熱伝導率、高熱膨張率等) を有する絶縁体のナノコンポジット材料を得ることを目的とする場合、具体例としては、第1の物質としてAI, Si 等の金属が挙げられる。

以下代表的に、第1の物質としてAI. Fe-Ni系合金、Fe-Si-AI 系合金を用いた場合について具体例を説明する。

実施例1

基盤材料として、絶縁性のある高熱伝導率の材料が望まれている。そこでAIを絶縁化したナノコンポジット材料を得ることを目的として、以下の実験を行なった。

大気中雰囲気下、600 ℃、60時間熱処理を行ない、AI-0系の酸化絶縁膜を、AI粉末(粒径2 μm)

表面に形成した。この金属粉体を500[ig/cd]で 加圧成型して、成型体を作製後、Ar中600℃で) 時間500[kg/cm] の圧力でホットプレスし、高密 度(相対密度98~99%)ナノコンポジット材料を 作製した。この場合の絶縁膜厚は、粒径、重量増 の値からδ=1820皿であり、得られた焼結体の密度、 及び電気抵抗は、d=2.67[g/cm³].ρ=1.5×10⁶ [Ω cm] となった。一方、同じ시粉末(粒径2 μ m) 表面にAiガス雰囲気下(Po₂ = 1000ppm)、 700 ℃、5 時間熱処理を行ない、ほぼ同じ膜厚 (δ=187am)の絶縁膜を形成した後、同様のホッ トプレスを行ない高密度の焼結体を得た。この焼 結体の密度はd=2.64[g/cm³] でほぼ同じ値が得 られたが、電気抵抗はρ=2.3[Ωcm]となり、絶 緑性は得られなかった。そこで、両者の絶縁膜を X線で結晶構造を調べたところ、前者では、回折 ピークが確認されなっかたのに対し、後者ではA 1,0,に対応する回折ピークが確認された。こ れは、600 ℃の皮膜作製温度ではAl,〇g が結 晶化するには不十分な温度であることを示してい

る。この事から、髙電気抵抗を維持する膜として アモルファスの膜が結晶質の膜より優れているこ とがわかった。

第2の物質としてアモルファスの酸化物を用いることによって、最も効果的に高電気抵抗を維持できる場合としてfe系の酸化膜を挙げることができる。

以下、Ft系の場合の実施例について説明する。 実施例 2

大気中雰囲気下、600 ℃、10分間熱処理を行ない、Fe-0を主成分とする厚さ十数 mm の絶縁膜を、組成が重量%(以後 w1% と記す)比でFe-Si-Al-Ni-8i=87:6:4:3の球状粉末(\$250メッシュ通過粉体、平均粒径約20μm)表面に形成した。この合金粉体を500 [kg/cd] で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中800 ℃で?時間1000 [kg/cd] の圧力でホットプレスし、高密度(相対密度98~99%)ナノコンポジット磁性材料の磁気特性のうち、第1図に透磁率μの周波数依存性を、第2図には透磁率μの周波数依存性を、第2図には透磁率

絶縁膜の膜厚との相関関係を示した。これらの結果を見ると、このナノコンポジット磁性材料の電気抵抗は $\rho=10^{-1}\sim10^{0}$ (Ω cm) であるため、透磁率は高周波域で周波数に依存し、周波数 I y H z での $\mu=433$ であった。

なお、ここで形成した絶縁膜も実施例1と同様に非晶質である事が確認された。これは合金組成にNiが (▼1)(含まれていること及び、 600 ℃、10分間ではPe系の酸化物が結晶化するには不十分な温度、時間であることが原因として考えられる。 比較例1

酸素分圧Po₂=100ppmのアルゴンガス雰囲気(ガス流量200cc/min)下で,実施例1と同一の粉体に対して900 ℃、3 時間熱処理を行ない、A1-0を主成分とする厚さ十数mmの絶縁膜を、表面に形成した。この合金粉体を500 [kg/cm²] で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中800 ℃で2 時間1000 [kg/cm²] の圧力でホットプレスし、高密度(相対密度98~99%)ナノコンポジット磁性材料の透を作製した。このナノコンポジット磁性材料の透

以上より、ほぼ同一の腹厚でありながら、A1-0 を主成分とする酸化膜(比較例1)より Fe-0を主 成分とする酸化膜(実施例1)の方が高電気抵抗 を得る方法として優れていることが確認された。 なお、ここで Fe-0を主成分として形成された絶縁 膜は、同様の小粒径の粉体を用いて調べたところ、 アモルファスであることが X 線解析で確認された。 これらの事より、第1の物質を覆う第2の物質

として、Fe系のアモルファスの酸化膜がAI系結晶

質の膜より優れていることがわかった。 実施例3

微量添加元素としてP0.1▼1%。Cr0.4▼1% を固 溶させた組成が重量%(以後 vil X と記す)比で『e -Si-Al-Hi=87:6:4:3の球状粉末(#250メッシュ通 過粉、平均粒径約30μm)を大気中雰囲気下、60 0 度、10分間熱処理を行ない、Fe-0を主成分とす る厚さ十数111の絶縁膜を形成した。この合金粉体 を500[kg/cm²] で加圧成型して、成型体を作製 後、Ar中800 ℃で2 時間1000 [kg/cm²] の圧力 でホットプレスし、高密度(相対密度98~99%) ナノコンポジット磁性材料を作製した。このナノ コンポジット磁性材料の磁気特性を、実施例1. 比較例1と同様に第1図に透磁率μの周波数依存 性で示した。この結果を見ると、この実施例のナ ノコンポジット磁性材料の電気抵抗が10²~10³ (Ωtm) と高電気抵抗であるため、透磁率は周波 数に殆ど依存せず、周波数1MH1でμ=1511 の値を 示した。微量添加元素を含有することにより表面 の酸化により形成された絶縁層の膜質が高電気抵

抗の焼結体を得るうえで改善されていることがわ かった。

実施例4

酸素分圧 P o $_2$ = 1000 ppm のアルゴンガス雰囲気下、5分間で $_1$ をターゲットとしてスパッタリングを行ない、 $_1$ を主成分とする厚さ数 $_1$ mの絶縁膜を、 $_1$ が 比で組成が $_1$ が $_2$ に $_3$ の $_4$ で $_4$ とで組成が $_4$ で $_5$ の $_5$ で $_5$ の $_6$ で $_6$ を $_6$ の $_6$ で $_6$ の $_6$

両者の焼結体の電気抵抗を比較すると前者が ρ = $10^{-2} \sim 10^{-1}$ [Ω cm] 、後者が ρ = $10^{1} \sim 10^{2}$

[Ω cm] となり、同じアモルファスの εを主成分とする酸化膜においても、微量添加元素を母相金属粒子に固溶させて、その表面を酸化させて形成された酸化膜がより、高電気抵抗を得る上で優れていることが確認された。また、絶縁層を形成する工程としても、粉体の表面を酸化する方法の方がより低コストで簡略化されている。

また、母相金属粒子に固溶させる添加元素としては、Cu., Ni, についても、P, Crと同様な効果が確認された。

添加元素は、Co. Ni, P. Crの内一種以上で、本発明の効果が得られ、特に添加範囲がCoの場合が0. 20▼1% ~0. 55% P の場合が0. 06▼1% ~0. 15▼1% Crの場合が0. 30▼1% ~1. 25▼1% Niの場合が0. 5▼1%以上の時に、特に緻密でアモルファスの酸化物の膜が得られた。また、Fe-0のアモルファス絶縁層に、Cu, Ni, P. Crが含まれても含まれなくとも、同様の効果が得られた。

[発明の効果]

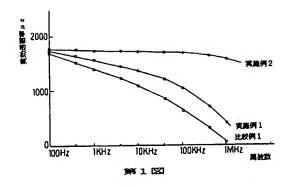
本発明は、絶縁層にアモルファスの酸化物を用

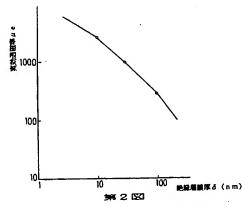
いることにより、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持つこと、その中で金属母相粒子を用いる場合は、その粉体を指立子に微量添加元素を含有させ、その粉体を対することによって、ナノコンスス酸化させることによって、ナノコンスス酸化するの表面層に耐候性を持つアモルファスス酸化れるの特徴を有する材料を得ることが出来る効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例2、3と比較例1に於けるナノコンポジット磁性材料の透磁率と周波数の関係を示す図、第2図は本発明のナノコンポジット磁性材料に適用できる透磁率と絶縁層の膜厚の関係を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 池内寛幸 ほか1名





Partial Translation of JP 04-202645 A (Cited Reference 1)

1. Title of Invention

Nanocomposite material and production thereof 2. Claims

- (1) A nanocomposite material, comprising a high-density compacted metal matrix phase particle (a first substance) and a thin film layer (a second substance) covering the surface of the first substance, wherein the thin film layer comprises an amorphous oxide as a main ingredient.
- (2) A nanocomposite material according to claim 1, wherein the first substance is composed of a Fe-based metal matrix phase particle, and the second substance comprises a Fe-based amorphous oxide as a main ingredient.
- (3) A nanocomposite material according to claim 1, wherein at least one element selected from the group consisting of Cu, P, Cr, and Ni is included in Fe-based alloy matrix phase particle ingredients which are the first substance.
- (4) A method for preparing a nanocomposite material comprising a high-density compacted metal matrix phase particle (a first substance) and a thin film layer (a second substance) covering the surface of the first substance, wherein the thin film layer comprises an amorphous oxide as a main ingredient, comprising the steps of

forming a Fe-based amorphous oxide thin film which is a second substance by allowing at least one element

selected from the group consisting of Cu, P, Cr and Ni to enter into solid solution in Fe-based matrix phase particle ingredients which are a first substance and oxidizing the surface of the matrix phase particle, and

sintering the matrix phase particle.

(5) A method for preparing a nanocomposite material according to claim 4, wherein at least one element selected from the group consisting of 0.20 to 0.55 percent by weight of Cu element, 0.06 to 0.15 percent by weight of P element, 0.30 to 1.25 percent by weight of Cr element, and not less than 0.5 percent by weight of Ni element is allowed to enter into solid solution in Fe-based matrix phase particle ingredients which are a first substance.

.

In the present invention, when a magnetic material, such as Fe-Si, Fe-Si-Al, Fe-Si-Al-Ni, Fe-Ni, and Fe-Al, is used for an alloy particle, a nanocomposite magnetic material having a high magnetic permeability also in a high frequency zone is obtained.

Furthermore, the nanocomposite magnetic material has a corrosion proof effect due to a Fe-based amorphous oxide thin film having a weather resistance.

Moreover, an electric insulator nanocomposite material having the characteristic feature of Al or Si, with a thin oxide film having a thickness of nm orders, is obtained when a simple substance metal, such as Al or Si, is used for a metal matrix phase particle, the particle is covered with a thin film of amorphous oxide with Al-O or Si-O base, respectively, and thereafter the particles are sintered.

A nanocomposite material according to the present invention is a sintered body having a structure that a first substance is covered with a second substance, the first substance being a metal matrix phase particle, and the second substance being a thin layer comprising an amorphous oxide as a main ingredient.

When the first substance is a magnetic material, among various magnetic metals, a Fe-based magnetic material having a high magnetic permeability and a high saturation magnetic flux density is preferable for obtaining a nanocomposite magnetic material which is the purpose of the present invention. Examples of a Fe-based magnetic material include a Fe-Al-based alloy, a Fe-Ni-based alloy, a Fe-Si-Al-Ni-based alloy, a Fe-Si-Al-Ni-based alloy, a Fe-Si-Al-Ni-based alloy, a Fe-Ni-Mo-based alloy.

Moreover, when aiming at obtaining an insulator nanocomposite material having metallic properties (high thermal conductivity, high thermal expansivity, etc.), examples of the first substance include metals such as Al and Si.

Examples using Al, a Fe-Ni-based alloy or a Fe-Si-Al-based alloy as a first substance are typically explained below.

Example 1

An insulating material having a high thermal conductivity is desired as a board material. Then, the following experiment was conducted for the purpose of obtaining a nanocomposite material comprising Al converted into an insulator.

Al powder having a particle diameter of 2 micrometers was heat-treated at 600 degrees centigrade for 60 hours in

the atmospheric air, and an Al-O-based oxide insulation film was formed on the surface of the Al powder. metal powder was molded under pressure of 500 kg/cm² to prepare a molded body, which was hot-pressed under pressure of 500 kg/cm² in Ar at 600 degrees centigrade for 1 hour to prepare a high-density nanocomposite material having a relative density of 98 to 99 %. The thickness δ of this insulator film was 182 nanometers from the increased value of the particle diameter and weight. The density d of the obtained sintered body was 2.67 g/cm³, and the electric resistance ρ was $1.5 \times 10^6~\Omega$ cm. On the other hand, the same Al powder having a particle diameter of 2 micrometers was heat-treated at 700 degrees centigrade for 5 hours in the ambient atmosphere of Ar gas (Po₂=1000 ppm), and an insulation film having almost the same thickness (δ =187 nanometers) was formed on the surface of the Al powder, and thereafter the powder was hot-pressed in the similar manner to obtain a high-density sintered body. The density d of this sintered body was 2.64 g/cm³, which was almost the same, but the electric resistance ρ was 2.3 $\Omega\text{cm,}$ which showed that an electric insulation was not obtained. Then, the crystal structures of both the insulation films were investigated by X-ray. While no diffraction peak was observed in the former, a diffraction peak corresponding to Al_2O_3 was observed in the latter. This shows that a film preparation temperature of 600 degrees centigrade is not enough to crystallize Al₂O₃. This showed that an amorphous film is better as a film for maintaining a high electric resistance than a crystalline film.

When using an amorphous oxide as a second substance, a Fe-based oxide film can be used to maintain a high electric

resistance most effectively.

.

Moreover, as for an added element made to enter into solid solution in a matrix phase metal particle, it is confirmed that Cu and Ni have the same effect as P and Cr.

When the added element is one or more elements selected from the group consisting of Cu, Ni, P and Cr, the effect of the present invention is obtained. Particularly, when the added amount is 0.20 to 0.55 percent by weight of Cu, 0.06 to 0.15 percent by weight of P, 0.30 to 1.25 percent by weight of Cr, or not less than 0.5 percent by weight of Ni, a very dense amorphous oxide film was obtained. Moreover, the same effect was obtained even if Cu, Ni, P or Cr is not contained in a Fe-O amorphous insulating layer.

.